

# ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

**Patent number:** JP2002231257  
**Publication date:** 2002-08-16  
**Inventor:** WAKITA HIDENOBU; HOSAKA MASATO; UCHIDA MAKOTO;  
 YASUMOTO EIICHI; KANBARA TERUHISA  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
 - **International:** H01M4/90; B01J23/46; B01J35/02; H01M4/88; H01M4/92  
 - **European:**  
**Application number:** JP20010021946 20010130  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2002231257

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode catalyst for an anode of a fuel cell capable of exercising sufficient performance even when a supported amount of noble metal is reduced.

**SOLUTION:** A method of manufacturing an electrode catalyst for a fuel cell comprises a process for producing ruthenium colloid particles by adding a reducing agent to a ruthenium salt solution, a process for bubbling hydrogen in a dispersed liquid in which the ruthenium colloid particles are dispersed, for allowing hydrogen to be adsorbed to the colloid particles, and a process for adding a solution of platinum salt to the dispersed liquid to produce ruthenium-platinum binary colloid particles containing ruthenium as its nucleus, and platinum on its surface.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-231257

(P2002-231257A)

(43)公開日 平成14年8月16日(2002.8.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M 5 H 0 1 8
35/02		35/02	H 5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K
4/92		4/92	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-21946(P2001-21946)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成13年1月30日(2001.1.30)	(72)発明者	脇田 英延 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	保坂 正人 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74)代理人	100072431 弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用電極触媒およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 貴金属の担持量を低減しても十分な性能を発揮する燃料電池のアノード用電極触媒を提供する。

【解決手段】 ルテニウム塩溶液に還元剤を加えてルテニウムコロイド粒子を生成させる工程、前記ルテニウムコロイド粒子を分散している分散液に水素をバブリングして前記コロイド粒子に水素を吸着させる工程、および白金塩の溶液を前記分散液に加えてルテニウムを核としてその表面に白金を含むルテニウム-白金二元コロイド粒子を生成させる工程により、燃料電池用電極触媒を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ルテニウム粒子およびその表面の一部を被覆する白金層よりなることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 2】 ルテニウム塩溶液に還元剤を加えてルテニウムコロイド粒子を生成させる工程、前記ルテニウムコロイド粒子を分散している分散液に水素をバブリングして前記コロイド粒子に水素を吸着させる工程、および白金塩の溶液を前記分散液に加えてルテニウムを核としてその表面に白金を含むルテニウム-白金二元コロイド粒子を生成させる工程を有することを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池などに用いられる燃料電池用電極触媒およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池の電極触媒のカーボン触媒としては、白金を含む貴金属をカーボンブラックに担持した触媒が用いられてきた。白金担持カーボンブラックは、塩化白金酸水溶液に、亜硫酸水素ナトリウムを加えた後、過酸化水素水と反応させ、生じた白金コロイドをカーボンブラックに吸着させ、洗浄後、必要に応じて熱処理することにより調製する手法が一般的である。高分子電解質型燃料電池では、白金担持カーボンブラックを高分子電解質溶液に分散させてインクとし、そのインクをカーボンペーパーなどのガス拡散電極に塗布し、乾燥した後、2枚のガス拡散電極で高分子電解質膜をはさみ、ホットプレスをすることにより電解質膜-電極接合体 (MEA) が製造される。燃料として、炭化水素、メタノールの改質ガスを用いる場合、水素、二酸化炭素以外に数十 ppm 程度の一酸化炭素が混入する。この一酸化炭素は、アノードの白金触媒を被毒するため、アノード用触媒としてはルテニウムと白金を合金化させた触媒が用いられる。この合金触媒では、ルテニウム上に生成したヒドロキシル基により、白金に吸着した一酸化炭素が酸化され、触媒活性が良好に保たれる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 高分子電解質型燃料電池を実用化する上での課題の一つは、材料コストである。これを解決する手段の一つが白金量の低減である。アノード触媒として白金-ルテニウム合金が用いられ、白金とルテニウムのモル比は 1 : 1 近くが良好とされている。一般に、白金-ルテニウム触媒は、白金粒子をカーボンブラックに担持してから、ルテニウムを担持させて、その後加熱により合金化させる手法により調製されている。ルテニウムは、白金よりもイオン化傾向が大きいので、ルテニウム担持の際白金が溶出することを防ぐためこの手法がとられているのである。しかし、このよ

うな調製法によると、白金触媒をある程度の大きさの粒子にしないと合金化が不十分となるなどの問題がある。このような理由により、燃料極に供給する燃料中に一酸化炭素を酸化するための空気を混入させない場合、アノードの白金の量は 0.2 ~ 0.5 mg / cm<sup>2</sup> 以上必要であるといわれている。

【0004】 本発明は、貴金属の担持量を低減しても十分な性能を発揮する燃料電池のアノード用電極触媒を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池用電極触媒は、ルテニウム粒子およびその表面の一部を被覆する白金層よりなることを特徴とする。本発明は、ルテニウム塩溶液に還元剤を加えてルテニウムコロイド粒子を生成させる工程、前記ルテニウムコロイド粒子を分散している分散液に水素をバブリングして前記コロイド粒子に水素を吸着させる工程、および白金塩の溶液を前記分散液に加えてルテニウムを核としてその表面に白金を含むルテニウム-白金二元コロイド粒子を生成させる工程を有する燃料電池用電極触媒の製造方法を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の電極触媒は、ルテニウム粒子の表面の一部を白金層により被覆されている。これにより、触媒金属粒子の内部に存在し、反応に関与しない白金を低減させることができ、反応に関与する白金を選択的に粒子外表面に担持することができる。この電極触媒は、特にアノード触媒として有効である。なお、ルテニウム粒子の全部を白金が覆ってしまうと、一酸化炭素の酸化機能が発揮できないため、ルテニウム粒子の少なくとも一部は露出していることが望ましい。

【0007】 本発明の電極触媒の製造方法は、ルテニウム金属塩の溶液からルテニウムコロイド粒子を形成した後、前記コロイド粒子に水素を吸着させ、その後白金塩の溶液を加え、コロイド粒子に吸着している水素により白金塩を還元してルテニウムコロイド粒子の表面に白金を生じさせる。ここで、ルテニウムは、白金よりもイオン化傾向が大きいので、通常の方法では白金を析出させる際、ルテニウムなどの金属が溶出する。この事態を避けるため、ルテニウムコロイド粒子を形成した後、これに水素を吸着させ、白金がコロイド表面に析出する際、ルテニウムの代わりに水素をプロトンへと酸化させる。ルテニウム金属塩の溶液からルテニウムコロイド粒子を形成する際、前記溶液にポリ-N-ビニル-2-ピロリドンなどを凝集防止剤として添加しておくのが好ましい。凝集防止剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコールなどを用いることもできる。

## 【0008】

【実施例】 以下、本発明を実施例により説明する。

【0009】 《実施例 1》 ポリ-N-ビニル-2-ピロリドン (以下 PVP で表す) と塩化ルテニウム (II)

をメタノール-水の混合溶媒に溶解させた後、水素化ホウ素ナトリウムを加えて攪拌することにより、PVPで安定化させたルテニウムコロイド溶液を調製した。限外濾過器により濾別したコロイド粒子を、窒素で脱気した水-エタノールで洗浄した。このルテニウムコロイド粒子を水-エチレングリコール-エタノールの等容積混合液に分散させた。このルテニウムコロイド溶液に水素をバブリングしてコロイド粒子に水素を吸着させた後、窒素で脱気した塩化白金酸カリウム水溶液を滴下し、PVPで保護されたルテニウムを核とするRu-Ptの二元コロイド溶液を調製した。次に、カーボンブラック（ケッチェンブラックEC）を分散させた水をこのコロイド溶液に加え、攪拌して、コロイド粒子をカーボンブラックに吸着させた。この溶液を濾過し、Pt-Ru/カーボンブラックを回収した。これを窒素気流中300℃で熱処理し、水洗後、300℃で水素還元し、カーボンブラックにRu-Ptを担持させた電極触媒Aを得た。カーボンブラックとRuとPtの重量比は56:24:20である。続いて、電極触媒Aに水とパーフルオロスルホン酸イオノマーエタノール溶液（旭硝子（株）製のフレミオンで、パーフルオロスルホン酸イオノマー濃度9wt%）を加えインクとした。このインクを、カーボンペーパーにPt量が0.2mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布し、60℃で乾燥してアノード触媒層を形成した。

【0010】また、次のようにしてカソードを作成した。調製後一日放置した $2 \times 10^{-4}$ Mの塩化白金(II)酸カリウム水溶液に0.1Mのポリアクリル酸ナトリウム水溶液（分子量2300）を塩化白金(II)酸カリウムとポリアクリル酸ナトリウムとのモル比が1:5になるように加えた。この溶液にアルゴンガスを20分間バブリングさせた後、水素ガスを5分間バブリングさせた。次いで、この溶液を密封して12時間放置して、金色透明の白金コロイド溶液を得た。一方、300mlの水にカーボンブラック（ケッチェンEC）0.7gを分散させ、この分散液を前記のコロイド溶液10リットルに加え、さらに塩酸を加えてpH5にし、半日間マグネティックスターラで攪拌した後、さらにpH3.5にして半日間攪拌し、コロイド粒子をカーボンブラックに吸着させた。これを濾過し、Ptを吸着したカーボンブラックを回収し、窒素気流中300℃で熱処理し、水洗後、250℃で水素還元した。こうしてカーボンブラッ

クに白金を75:25の重量比で担持させた電極触媒Bを調製した。この電極触媒Bを用いて前記と同様にしてPt量が0.3mg/cm<sup>2</sup>となるようにカーボンペーパー上にカソード触媒層を形成した。

【0011】上記のアノード触媒層を有するカーボンペーパーとカソード触媒層を有するカーボンペーパーでそれぞれの触媒層が高分子電解質膜（デュボン社製のナフィオン112膜）と接するように高分子電解質膜をはさみ、ホットプレスして電解質膜-電極接合体（a）を作成した。

【0012】《比較例1》塩化白金酸水溶液に、亜硫酸水素ナトリウムを加えた後、過酸化水素水と反応させ、生じた白金コロイド粒子をカーボンブラックに担持させる一般的な手法で、白金をカーボンブラックに担持させた。次に、この白金担持カーボンブラックを塩化ルテニウム(III)水溶液に分散させ、水素でバブリングすることにより、ルテニウムを担持させた。この触媒を300℃で水素還元して、Pt-Ruを担持した電極触媒Cを調製した。カーボンブラックとRuとPtの重量比は56:24:20である。この電極触媒Cをアノード触媒としてMEA（a）と同様の方法で、MEA（b）を作成した。

【0013】上記のMEA（a）および（b）を用いたセルの特性を測定した。各セルを75℃に保持し、カソードには露点が65℃となるように加湿した空気を、アノードには露点が70℃となるように加湿した水素をそれぞれ供給し、酸素利用率40%、水素利用率70%、電流密度0.2A/cm<sup>2</sup>の条件で稼働させたところ、MEA（a）を用いたセルは709mV、MEA（b）を用いたセルは715mVを示した。次に、水素を75%H<sub>2</sub>-25%CO<sub>2</sub>-50ppmCOの改質模擬ガスに切り替えたところ、MEA（a）を用いたセルの電圧低下は32mV、MEA（b）を用いたセルの電圧低下は54mVであった。この結果から明らかなように、ルテニウム粒子を白金で被覆することにより、優れた耐CO被毒特性を発揮することがわかる。

【0014】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、白金低担持量で優れた特性の燃料電池用電極触媒を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード（参考）

// H01M 8/10

H01M 8/10

- (72) 発明者 内田 誠  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内
- (72) 発明者 安本 栄一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内
- (72) 発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Ｆターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08B BA37  
BB02A BB02B BB08C BB20C  
BC02C BC03C BC70A BC70B  
BC70C BC75A BC75B BC75C  
BD03C BD12C CC32 DA06  
EA01X EA01Y EB19 EE08  
FA01 FB08 FB13 FB44 FC02  
FC04  
5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB17  
EE03 EE08  
5H026 AA06 BB00 BB04 BB10 EE02